

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2002008650  
PUBLICATION DATE : 11-01-02

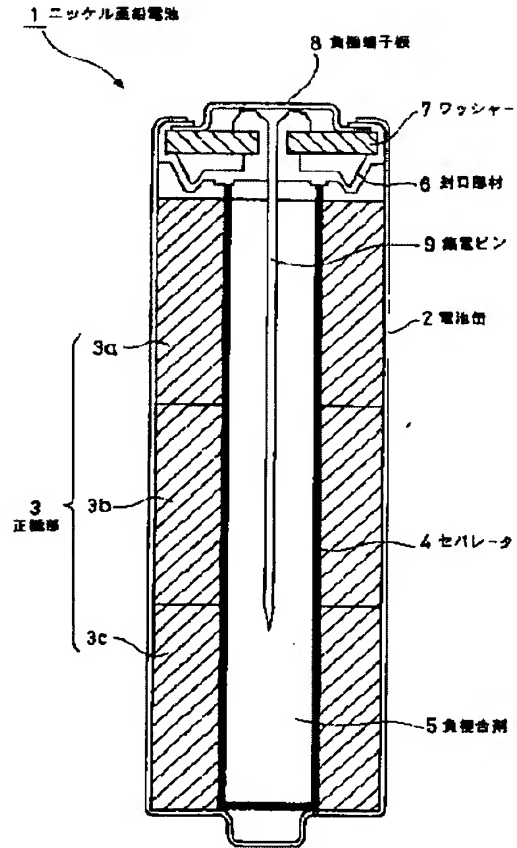
APPLICATION DATE : 05-03-01  
APPLICATION NUMBER : 2001060394

APPLICANT : SONY CORP;

INVENTOR : OYA KUNIYASU;

INT.CL. : H01M 4/52 H01M 4/06 H01M 4/62  
H01M 6/08 H01M 10/30

TITLE : POSITIVE ACTIVE MATERIAL AND  
NICKEL ZINC CELL



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nickel zinc cell having excellent heavy-load characteristics.

SOLUTION: The cell is a nickel zinc cell 1 having a positive electrode containing  $\beta$ -type nickel oxyhydroxide and a negative electrode containing zinc, and an inside-out structure which is the same structure as an alkali manganese cell. The shape of  $\beta$ -type nickel oxyhydroxide is substantially spherical, and the average particle diameter thereof is within a range of 19-40  $\mu\text{m}$ . The bulk density of the  $\beta$ -type nickel oxyhydroxide falls within a range of 1.6-2.2  $\text{g/cm}^3$ , and the tap density is within a range of 2.2-2.7  $\text{g/cm}^3$ . The specific surface area of the  $\beta$ -type nickel oxyhydroxide as measured by the BET method is within a range of 3-50  $\text{cm}^2/\text{g}$ . The positive electrode contains graphite in a proportion of 4-8% by weight based on the total weight of the positive electrode.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-8650  
(P2002-8650A)

(43) 公開日 平成14年1月11日 (2002.1.11)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup>            | 識別記号 | F I          | テーマコード <sup>*</sup> (参考) |
|--------------------------------------|------|--------------|--------------------------|
| H 0 1 M 4/52                         |      | H 0 1 M 4/52 | 5 H 0 2 4                |
| 4/06                                 |      | 4/06         | D 5 H 0 2 8              |
| 4/62                                 |      | 4/62         | U 5 H 0 5 0              |
| 6/08                                 |      | 6/08         | C                        |
|                                      |      |              | A                        |
| 審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 11 頁) 最終頁に続く |      |              |                          |

(21) 出願番号 特願2001-60394(P2001-60394)  
(22) 出願日 平成13年3月5日 (2001.3.5)  
(31) 優先権主張番号 特願2000-121339(P2000-121339)  
(32) 優先日 平成12年4月21日 (2000.4.21)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002185  
ソニー株式会社  
東京都品川区北品川6丁目7番35号  
(72) 発明者 山本 賢太  
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内  
(72) 発明者 高橋 修  
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内  
(74) 代理人 100080883  
弁理士 松隈 秀盛

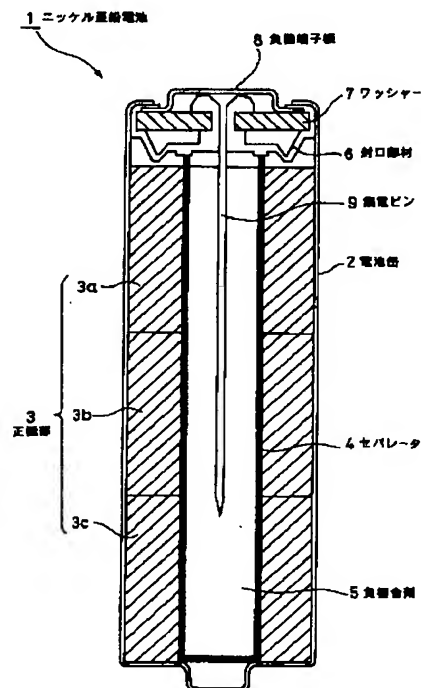
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 正極活物質およびニッケル亜鉛電池

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、重負荷特性に優れたニッケル亜鉛電池を供給する事を目的とする。

【解決手段】 本発明の電池は、ベータ型オキシ水酸化ニッケルを含有する正極と、亜鉛を含有する負極とを有し、アルカリマンガン電池と同様の構造である、インサイドアウト構造のニッケル亜鉛電池1である。このベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状であり、平均粒径が19～40 $\mu$ mの範囲にある。また、ベータ型オキシ水酸化ニッケルのバルク密度は1.6～2.2g/cm<sup>3</sup>の範囲にあり、タップ密度は2.2～2.7g/cm<sup>3</sup>の範囲にある。また、ベータ型オキシ水酸化ニッケルのBET法による比表面積は3～50cm<sup>2</sup>/gの範囲にある。また、正極は、正極総重量に対し、黒鉛粉末を4～8重量%含む。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ベータ型オキシ水酸化ニッケルからなる正極活物質において、上記ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状であることを特徴とする正極活物質。

【請求項 2】 ベータ型オキシ水酸化ニッケルの平均粒径は  $1.9 \sim 4.0 \mu\text{m}$  の範囲にあることを特徴とする請求項 1 記載の正極活物質。

【請求項 3】 ベータ型オキシ水酸化ニッケルのバルク密度は  $1.6 \sim 2.2 \text{ g/cm}^3$  の範囲にあり、ベータ型オキシ水酸化ニッケルのタップ密度は  $2.2 \sim 2.7 \text{ g/cm}^3$  の範囲にあることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の正極活物質。

【請求項 4】 ベータ型オキシ水酸化ニッケルの BET 法による比表面積は  $3 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$  の範囲にあることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の正極活物質。

【請求項 5】 正極活物質であるベータ型オキシ水酸化ニッケルと導電剤である黒鉛粉末とを少なくとも含む混合粉末を中空円筒状にペレット成形した正極を外周部に、負極活物質である亜鉛と電解液及び亜鉛と電解液を均一に分散させておくためのゲル化剤とを少なくとも含むゲル状負極を中心部に配し、正極と負極の間にセパレータを配した、インサイドアウト構造であるニッケル亜鉛電池において、上記ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状であることを特徴とするニッケル亜鉛電池。

【請求項 6】 ベータ型オキシ水酸化ニッケルの平均粒径は  $1.9 \sim 4.0 \mu\text{m}$  の範囲にあることを特徴とする請求項 5 記載のニッケル亜鉛電池。

【請求項 7】 ベータ型オキシ水酸化ニッケルのバルク密度は  $1.6 \sim 2.2 \text{ g/cm}^3$  の範囲にあり、ベータ型オキシ水酸化ニッケルのタップ密度は  $2.2 \sim 2.7 \text{ g/cm}^3$  の範囲にあることを特徴とする請求項 5 または 6 記載のニッケル亜鉛電池。

【請求項 8】 ベータ型オキシ水酸化ニッケルの BET 法による比表面積は  $3 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$  の範囲にあることを特徴とする請求項 5 または 6 記載のニッケル亜鉛電池。

【請求項 9】 正極は、正極総重量に対し、黒鉛粉末を  $4 \sim 8$  重量%含むことを特徴とする請求項 5、6、または 7 記載のニッケル亜鉛電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ベータ型オキシ水酸化ニッケルからなる正極活物質に関する。また、本発明は、ベータ型オキシ水酸化ニッケルを正極活物質とする正極と、亜鉛を負極活物質とする負極とを有するニッケル亜鉛電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、小型の携帯用電子機器、とりわ

け、携帯用ゲーム機、デジタルカメラの普及は非常にめざましい。今後もますますその普及が予想され、それに伴って、電源となる電池の需要も急速に拡大すると考えられる。現在、これらの機器には単三サイズの円筒形電池が主に使用されているが、こうした電子機器は一般に作動電圧が高く、かつ大電流を必要とするため、その電源としては重負荷での放電特性に優れていなければならない。

【0003】 この要求を満たす電池の中で最も普及しているのは、二酸化マンガンを正極、亜鉛を負極に使用し、電解液に高濃度アルカリ水溶液を使用したアルカリマンガン電池である。この電池は二酸化マンガ、亜鉛ともに安価であり、また、単位重量当たりのエネルギー密度が高いことから、小型携帯用電子機器用の電源をはじめ、幅広く用いられている。

【0004】 こうした小型携帯用機器での使用を鑑み、アルカリマンガン電池は更なる重負荷放電特性の向上を目指すべく、電池材料からその電池構成に至るまで、現在までに数多くの改良がなされてきた。しかしながらこの電池系は、正極活物質である二酸化マンガンの放電が均一固相反応であるために、放電によって電圧が徐々に低下し、右下がりの放電曲線を描く。このため、上述したような、高電圧、大電流を必要とする小型携帯用電子機器においては、こういったアルカリマンガン電池の放電挙動では基本的に僅かしか許容できず、機器の使用可能時間は、様々な改良がなされた現在においてもごく僅かでしかない。加えて、小型携帯用電子機器は、いずれもその市場投入初期は比較的高電圧、大電流で作動する傾向があり、今後そういった新規の機器にも対応可能な、より重負荷特性に優れた電池が必要不可欠である。

【0005】 このような要求を満たす電池として、ニッケル亜鉛電池が従来より提案されてきた。この電池は、正極にオキシ水酸化ニッケル、負極に亜鉛を使用した電池であり、アルカリマンガン電池よりも作動電圧の高い、重負荷特性に優れた電池である。しかしその反面、正極活物質であるオキシ水酸化ニッケルは、酸素発生が生じやすく、自己放電が大きいという問題を抱えていた。この問題を解決する方法としては、例えば特開平 10-214621 号公報などにおいて、自己放電の少ない、ガンマ型オキシ水酸化ニッケル ( $\gamma\text{-NiOOH}$ ) を正極活物質に使用した、インサイドアウト構造のニッケル亜鉛電池が提案されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、ガンマ型オキシ水酸化ニッケルは比較的低密度のため、これを用いて構成する電池は、確かに自己放電が少なく、アルカリマンガン電池と比較して高い作動電位が得られるものの、放電容量はかなり小さくなってしまいうという難点がある。

【0007】 そこで本発明は、アルカリマンガン電池よ

りも放電電位が高く、かつ大電流放電特性に優れたニッケル亜鉛電池において、後に記載する方法によって合成した、ガンマ型オキシ水酸化ニッケルよりも高密度な、ベータ型オキシ水酸化ニッケル ( $\beta\text{-NiOOH}$ ) を用いることにより、より高容量な、ニッケル亜鉛電池を供給することを目的とするものである。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の正極活物質は、ベータ型オキシ水酸化ニッケルからなり、このベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。

【0009】上述の正極活物質は、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの平均粒径が  $1.9 \sim 4.0 \mu\text{m}$  の範囲にある。

【0010】上述の正極活物質は、ベータ型オキシ水酸化ニッケルのバルク密度が  $1.6 \sim 2.2 \text{ g/cm}^3$  の範囲にある。また、ベータ型オキシ水酸化ニッケルのタップ密度が  $2.2 \sim 2.7 \text{ g/cm}^3$  の範囲にある。

【0011】上述の正極活物質は、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの BET 法による比表面積が  $3 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$  の範囲にある。

【0012】本発明のニッケル亜鉛電池は、正極活物質であるベータ型オキシ水酸化ニッケルと導電剤である黒鉛粉末とを少なくとも含む混合粉末を中空円筒状にペレット成形した正極を外周部に、負極活物質である亜鉛と電解液及び亜鉛と電解液を均一に分散させておくためのゲル化剤とを少なくとも含むゲル状負極を中心部に配し、正極と負極の間にセパレータを配した、インサイドアウト構造であるニッケル亜鉛電池において、上記ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。

【0013】上述のニッケル亜鉛電池は、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの平均粒径が  $1.9 \sim 4.0 \mu\text{m}$  の範囲にある。

【0014】上述のニッケル亜鉛電池は、ベータ型オキシ水酸化ニッケルのバルク密度が  $1.6 \sim 2.2 \text{ g/cm}^3$  の範囲にある。また、ベータ型オキシ水酸化ニッケルのタップ密度が  $2.2 \sim 2.7 \text{ g/cm}^3$  の範囲にある。

【0015】上述のニッケル亜鉛電池は、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの BET 法による比表面積が  $3 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$  の範囲にある。

【0016】上述のニッケル亜鉛電池は、正極が、正極総重量に対し、黒鉛粉末を  $4 \sim 8$  重量%含む。

【0017】本発明の正極活物質およびニッケル亜鉛電池によれば、ベータ型オキシ水酸化ニッケルからなる正極活物質は、粒子の形状が略球状であるので、オキシ水酸化ニッケルが高密度となり、その結果、電池 1 本当たりの正極合剤の重量が大きく、すなわち正極容量が大きくなる。

#### 【0018】

【発明の実施の形態】以下、正極活物質およびニッケル

亜鉛電池に係る発明の実施の形態について説明する。図 1 は本実施の形態に係る電池の一構成例としての、ニッケル亜鉛電池 1 を示す縦断面図である。このニッケル亜鉛電池 1 は、電池缶 2 と、正極部 3 と、セパレータ 4 と、負極合剤 5 と、封口部材 6 と、ワッシャー 7 と、負極端子板 8 と、集電ピン 9 とをそなえる。

【0019】電池缶 2 は、例えば鉄にニッケルめっきが施されており、ニッケル亜鉛電池 1 の外部正極端子となる。正極部 3 は、中空円筒状をしており、ベータ型オキシ水酸化ニッケルと、導電剤である黒鉛粉末と、電解液である水酸化カリウム水溶液とからなる正極合剤を中空円筒状に成型した正極ペレット 3a、3b、3c が電池缶 2 の内部に積層されてなる。

【0020】セパレータ 4 は、中空円筒状をしており、正極部 3 の内側に配される。負極合剤 5 は、負極活物質となる粒状亜鉛と、水酸化カリウム水溶液を使用した電解液と、負極合剤 5 をゲル状として粒状亜鉛と電解液を均一に分散させておくためのゲル化剤とからなる。

【0021】そして、正極部 3 と、負極合剤 5 が充填されたセパレータ 4 とが内部に収納された電池缶 2 の開口部は、封口部材 6 がこの開口部を封口するために嵌合されている。封口部材 6 はプラスチック材からなり、更に封口部材 6 を覆うようにワッシャー 7 と負極端子板 8 とが取り付けられている。更に、上記ワッシャー 7 が取り付けられた封口部材 6 の貫通孔には、上方から黄銅製の集電ピン 9 が圧入されている。

【0022】これにより、負極の集電は、負極端子板 8 に溶接された釘状の集電ピン 9 が封口部材 6 の中央部に形成された貫通孔に圧入されて、負極合剤に達することで確保されている。また、正極の集電は、正極部 3 と電池缶 2 とが接続されることで確保される。そして、電池缶 2 の外周面は、図示しない外装ラベルによって覆われており、電池缶 2 の下部に正極端子が位置している。この電池における正極反応、負極反応、全反応および理論起電力は以下の通りである。

【0023】正極： $\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$

$E_0 = 0.49 \text{ V}$

負極： $\text{Zn} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$

$E_0 = -1.25 \text{ V}$

全反応： $2\text{NiOOH} + \text{Zn} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{ZnO}$

理論起電力： $E_0 = 1.74 \text{ V}$

【0024】このように、放電反応によって、オキシ水酸化ニッケルと亜鉛から、水酸化ニッケルと酸化亜鉛が生成する。

【0025】正極活物質であるオキシ水酸化ニッケルは、ニッケル水素電池、ニッケルカドミウム電池などの二次電池の活物質として用いられ、優れた放電性能を示すことは周知の事実である。オキシ水酸化ニッケルには

10

20

30

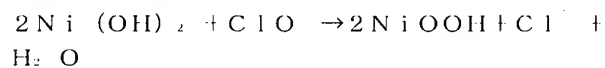
40

50

ベータ型、ガンマ型の二種類があり、通常、これらは水酸化ニッケルを電解酸化すること（電解酸化法）によって容易に得られるが、このようにして合成したオキシ水酸化ニッケル、中でもベータ型オキシ水酸化ニッケルは自己放電が大きく、またそれに伴って酸素ガスを発生するため、電池の保存特性および耐漏液特性上、好ましくない。従って、一次電池用の活物質に使用するには自己放電の低減が必須となるが、その解決策として従来は、オキシ水酸化ニッケルの中でも自己放電の少ない、ガンマ型オキシ水酸化ニッケルが使用されてきた。

【0026】オキシ水酸化ニッケルの自己放電、およびそれに伴う酸素発生は、その結晶中に含まれる。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>といったイオンが、電池内で分解して起こると考えられている。これらの物質は水酸化ニッケルの製造過程で結晶内に残存してしまいう不純物があるが、これらの物質を低減することで、オキシ水酸化ニッケルの自己放電特性が改善されると考えられる。

【0027】そこで著者らは、水酸化ニッケルを適当な酸化剤、例えば次亜塩素酸ナトリウムと、適当なアルカリ種、例えば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムとを含む液相中で酸化させる方法（化学酸化法）によりオキシ水酸化ニッケルを合成すると、その過程において、ベータ型、ガンマ型に関わらず、上述した不純物イオンが合成液相中に流出して結晶内からある程度除去され、その結果、従来よりも自己放電の少ない、一次電池用の活物質により適したオキシ水酸化ニッケルが得られることを見いだした、ちなみに、この時の酸化反応は以下の通りである。



【0028】この時、液相中のpHにより、生成するオキシ水酸化ニッケルが異なる。すなわち、pHがある値以下では高密度のベータ型オキシ水酸化ニッケル（理論密度：4.68 g/cm<sup>3</sup>）が、それより上の領域では低密度のガンマ型オキシ水酸化ニッケル（理論密度：3.79 g/cm<sup>3</sup>）が生成する。本発明に係るニッケル亜鉛電池1では、より大きな電池容量を得るために、正極活物質であるオキシ水酸化ニッケルは、上記化学酸化法によって得られたオキシ水酸化ニッケルの中でも、高密度のベータ型を使用するのが望ましい。

【0029】またこの際、出発原料となる水酸化ニッケルは、粒子個々の形状が略球状である、高密度水酸化ニッケルと呼ばれるものを用いることが望ましい。通常の水酸化ニッケルは非球状で、タップ（Tap）密度1.4~1.8（g/cm<sup>3</sup>）、バルク（Bulk）密度1.0~1.4（g/cm<sup>3</sup>）なのに対し、上述の高密度水酸化ニッケルと呼ばれるものは粒子が略球状であり、タップ（Tap）密度2.0~2.5（g/cm<sup>3</sup>）、バルク（Bulk）密度1.4~1.8（g/cm<sup>3</sup>）と、通常品に比べ高密度である。

【0030】なお、タップ（Tap）密度とバルク（Bulk）密度（「かさ密度」ともいう）の測定方法はつぎの通りである。すなわち、対象となる粉末を特定の容器に自然落下充填し、この時の質量をA（g）、体積をB（cm<sup>3</sup>）、容器を持ち上げて容器の底を机などに200回軽くぶつけた（タッピング）後の体積をC（cm<sup>3</sup>）とすると以下の式で定義される。

$$\text{バルク（Bulk）密度} = A/B \text{（g/cm}^3\text{）}$$

$$\text{タップ（Tap）密度} = A/C \text{（g/cm}^3\text{）}$$

10 【0031】本実施の形態の正極活物質である、ベータ型オキシ水酸化ニッケルのタップ（Tap）密度とバルク（Bulk）密度はつぎの範囲内にあることが望ましい。すなわち、ベータ型オキシ水酸化ニッケルのタップ（Tap）密度は2.2~2.7 g/cm<sup>3</sup>の範囲にあることが望ましい。また、ベータ型オキシ水酸化ニッケルのバルク（Bulk）密度は1.6~2.2 g/cm<sup>3</sup>の範囲にあることが望ましい。

20 【0032】タップ密度およびバルク密度がこれらの範囲の下限值よりも小さいと、放電容量を大きくすることが困難になるからである。また、タップ密度およびバルク密度がこれらの範囲の上限値よりも大きなベータ型オキシ水酸化ニッケルは製造することが困難だからである。

30 【0033】図2は、本実施の形態にかかる略球状のベータ型オキシ水酸化ニッケル（A）と、従来の非球状のベータ型オキシ水酸化ニッケル（B）を示す図である。ここで、図2Aおよび図2Bにおいて、それぞれ上段は本実施の形態のベータ型オキシ水酸化ニッケル、および従来のベータ型オキシ水酸化ニッケルの電子顕微鏡写真を示すものであり、またそれぞれ下段は上段の写真的粒子の外形をわかりやすいように示したものである。

【0034】図2Aからわかるように、本実施の形態にかかるベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。すなわち、粒子の表面は角が取れ比較的滑らかであり、全体の形状は若干細長いものや若干扁平に近いものもあるが全体としては略球状を呈している。

40 【0035】これに対して、図2Bからわかるように、従来のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、非球状である。すなわち、その形状は、大きな固まりを砕いて粉々にしたような形状であり、それぞれの粒子が角張っており、全体の形状も平板に近いもの、細長いもの、立方体に近いものなど様々である。

50 【0036】図3は、本実施の形態にかかるベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒度分布の一例を示すものである。本実施の形態にかかる正極活物質である、ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、以下の平均粒径と粒度分布の範囲内にあることが望ましい。すなわち、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの平均粒径は、19~40 μmの範囲内にあることが望ましい。平均粒径が19 μmより小さいか、40 μmよりも大きくなると、電池製造が困難と

なるからである。また、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒度分布は、 $5 \sim 80 \mu\text{m}$  の範囲内にいることが望ましい。

【0037】また、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの平均粒径は、 $19 \sim 25 \mu\text{m}$  の範囲内にあり、粒度分布が  $5 \sim 70 \mu\text{m}$  の範囲にあることがさらに望ましい。なお、粒度分布の最小値はふるい下5%の値であり、粒度分布の最大値はふるい下95%の値である。

【0038】上記の方法によってベータ型オキシ水酸化ニッケルを得る場合、出発原料が高密度水酸化ニッケルであると、よりタップ（Tap）密度、バルク（Bulk）密度の高いオキシ水酸化ニッケルが得られ、電池の高容量化に好都合である。

【0039】また、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの BET 法による比表面積は、 $3 \sim 50 \text{m}^2/\text{g}$  の範囲にあることが望ましい。BET 法による比表面積が  $3 \text{m}^2/\text{g}$  より小さいと、特に大電流放電時の放電容量を多くすることが困難となるからである。また、BET 法による比表面積が  $50 \text{m}^2/\text{g}$  より大きくなると、ベータ型オキシ水酸化ニッケルといえども相対的に自己放電量が多くなり、十分な保存特性を得ることが困難となるからである。

【0040】加えて、正極のもう一つの問題点に、オキシ水酸化ニッケルとその放電生成物である水酸化ニッケルは、両者ともに電子伝導性が低いことが挙げられる。従って正極活物質の利用率を高くするために、正極合剤中に黒鉛粉末が混合されるが、この際の黒鉛粉末の含有量は正極総重量に対し、 $4 \sim 8$  重量%であることが好ましい。

【0041】黒鉛粉末の含有量が4重量%よりも少ないと、正極において電子伝導性を向上させる効果が十分でなく、8重量%よりも多いと、正極における電子伝導性を向上させる効果は十分であるが、正極活物質としてのオキシ水酸化ニッケルの充填量が減少し、電池容量が小さくなってしまう。本発明に係るニッケル亜鉛電池1では、正極合剤中の黒鉛粉末の含有量を上述のようにすることにより、適度な電子伝導性、電池容量を得ることが\*

\* できる。

【0042】なお、上述の発明の実施の形態では、一次電池であるニッケル亜鉛電池について説明したが、この一次電池に限定されるわけではなく、このほか二次電池であるニッケル亜鉛電池についても、本発明が適用できることはもちろんである。また、上述の発明の実施の形態では、円筒形のニッケル亜鉛電池について説明したが、この円筒形電池に限定されるわけではなく、このほか扁平形など他の形状のニッケル亜鉛電池についても、本発明が適用できることはもちろんである。また、本発明は上述の実施の形態に限らず本発明の要旨を逸脱することなくその他種々の構成を採り得ることはもちろんである。

【0043】

【実施例】次に、本発明の具体的な実施例について説明する。ここでは、正極部を変えて電池を作製し、それらの電池について特性を評価した。ただし、本発明はこれら実施例に限定されるものではないことはもちろんである。

【0044】（正極活物質に関する考察）まず、電解二酸化マンガんと、高密度水酸化ニッケルを化学酸化して得られたベータ型オキシ水酸化ニッケル（形状：略球状、タップ密度： $2.5 \text{g}/\text{cm}^3$ 、バルク密度： $2.0 \text{g}/\text{cm}^3$ 、平均粒径： $20 \mu\text{m}$ 、粒度分布： $5 \sim 70 \mu\text{m}$ ）およびガンマ型オキシ水酸化ニッケル（形状：略球状、タップ密度： $1.8 \text{g}/\text{cm}^3$ 、バルク密度： $1.6 \text{g}/\text{cm}^3$ ）と、通常水酸化ニッケルを化学酸化して得られたベータ型オキシ水酸化ニッケル（形状：非球状、タップ密度： $1.8 \text{g}/\text{cm}^3$ 、バルク密度： $1.4 \text{g}/\text{cm}^3$ ）と、黒鉛（平均粒径： $6 \mu\text{m}$ 、粒度分布： $1 \sim 25 \mu\text{m}$ 、灰分0.3重量%以下の高純度粉末黒鉛）と、水酸化カリウム水溶液（40重量%）とを、表1に示す組成でそれぞれ十分混合して正極合剤とし、この正極合剤を同条件で加圧し、中空円筒状に成型することにより正極部を作製した。

【0045】

【表1】

| サンプル<br>No. | 重 量 組 成              |     |           |                    | 正極合剤<br>充填量<br>(g/電池一本) |
|-------------|----------------------|-----|-----------|--------------------|-------------------------|
|             | 正 極 材 料              |     | 黒鉛<br>(%) | 水酸化カリウム<br>水溶液 (%) |                         |
|             | 種 類                  | (%) |           |                    |                         |
| 1           | 電解二酸化マンガン            | 8 5 | 8         | 7                  | 1 0. 5                  |
| 2           | ベータ型オキシ水酸化ニッケル (略球状) | 8 5 | 8         | 7                  | 1 0. 0                  |
| 3           | ガンマ型オキシ水酸化ニッケル (略球状) | 8 5 | 8         | 7                  | 9. 3                    |
| 4           | ベータ型オキシ水酸化ニッケル (非球状) | 8 5 | 8         | 7                  | 9. 3                    |

【0046】そして、この正極部を電池缶の内側に挿入した。次に、この正極部の内側に、不織布からなるセパ

レータ（親水化処理したポリオレフィン系セパレータ）を挿入し、電解液を約1g注入後、更にその内部に亜鉛

とゲル化剤と電解液とを混合して作製されるゲル状の負極合剤を充填した。最後に、電池缶の開口部を、スプリングと集合ピンとが取り付けられた封口部材により封口して単三形のアルカリ電池を作製し、それらの電池をサンプル1～サンプル4とした。

【0047】ここで、表1においては、正極部を構成する各物質の組成（重量%）および、ニッケル亜鉛電池1本当たりの正極合剤の充填量（g）を表わしており、サンプル1がアルカリマンガン電池、サンプル2が高密度水酸化ニッケルを化学酸化して得られたベータ型オキシ水酸化ニッケルを使ったニッケル亜鉛電池（以下、「β-ニッケル亜鉛電池（1）」とする）、サンプル3が高密度水酸化ニッケルを化学酸化して得られたガンマ型オキシ水酸化ニッケルを使ったニッケル亜鉛電池（以下、「γ-ニッケル亜鉛電池」とする）、サンプル4が通常水酸化ニッケルを化学酸化して得られたベータ型オキシ水酸化ニッケルを使ったニッケル亜鉛電池（以下、「β-ニッケル亜鉛電池（2）」とする）である。ちなみに、各サンプルにおいて、電池1本当たりの正極合剤の充填量が異なるのは、使用した正極活物質の密度がサンプルごとに違うためである。

【0048】そして、以上のようにして作製されたサンプル1～サンプル4の電池について、放電試験、デジタルカメラを使った実装試験を行った、放電試験としては、1500mWの定電力で電池電圧が1.0Vになるまで放電を行った。実装試験としては、市販のデジタルカメラ（液晶モニター付き、単三電池4本使用（商品名：CAMEDIA C-2000 ZOOM、オリンパス光学工業社製））を用い、静止画の撮影枚数を調べた。ここで、実装試験における使用条件は、静止画撮影モードをフラッシュOFF、液晶モニターONとし、室温（20℃）で1分おきに撮影した。

【0049】サンプル1～サンプル4の電池についての、放電曲線と放電容量を図4および表2に示す。また、サンプル1～サンプル4の電池についての、デジタルカメラの実装試験結果を図5に示す。

【0050】

【表2】

| サンプル<br>No. | 放電容量<br>(mWh) |
|-------------|---------------|
| 1           | 490           |
| 2           | 1275          |
| 3           | 880           |
| 4           | 890           |

【0051】表2および図4より正極にオキシ水酸化ニッケルを使ったサンプル2のβ-ニッケル亜鉛電池（1）、サンプル3のγ-ニッケル亜鉛電池、およびサ

ンプル4のβ-ニッケル亜鉛電池（2）は、サンプル1のアルカリマンガン電池に比べ、非常に優れた重負荷放電特性を示すことが分かった。また、図5に示すように、実際の小型携帯用電子機器に実装した場合においても、サンプル1よりもサンプル2、サンプル3およびサンプル4の方がより長時間の使用が可能であることが分かった。

【0052】サンプル2と、サンプル3およびサンプル4とを比較すると、サンプル2の方がより優れた放電特性を示している。これは、使用したオキシ水酸化ニッケルにおいて、サンプル2のオキシ水酸化ニッケルが最も高密度であり、その結果サンプル2の方がサンプル3およびサンプル4よりも、電池1本当たりの正極合剤の重量が大きい、すなわち正極容量が大きいためであると考えられる。

【0053】つぎに、正極活物質の比表面積について考察する。高密度水酸化ニッケルを化学酸化して得られるベータ型オキシ水酸化ニッケル（形状：略球状）において比表面積が1～60m<sup>2</sup>/g（BET法）の範囲で種々異なるものを用意し、それぞれのベータ型オキシ水酸化ニッケルと、黒鉛と、水酸化カリウム水溶液（40質量%）を質量比で85：8：7の割合で十分混合して正極合剤とし、以後サンプル2と同様にして単三形のアルカリ電池としたものを、サンプル5～サンプル20とした。また、高密度水酸化ニッケルを化学酸化して得られるガンマ型オキシ水酸化ニッケルにおいて比表面積が3～50m<sup>2</sup>/g（BET法）の範囲で種々異なるものを用意し、これを正極活物質として用いた以外はサンプル3と同様にして単三形のアルカリ電池としたものを、サンプル21～サンプル24とした。また、通常水酸化ニッケルを電解酸化して得られるベータ型オキシ水酸化ニッケルにおいて比表面積が3～50m<sup>2</sup>/g（BET法）の範囲で種々異なるものを用意し、これを正極活物質として用いた以外はサンプル4と同様にして単三形のアルカリ電池としたものを、サンプル25～サンプル28とした。

【0054】以上のようにして作製されたサンプル5～サンプル28の電池について、放電試験を行った。放電試験としては、20℃の雰囲気中1500mWの定電力で電池電圧が1.0Vになるまで放電を行ったが、ひとつは電池作製後20℃の雰囲気中で2週間経過したものについて行い、他方は電池作製後20℃の雰囲気中で2週間経過したのちさらに60℃の雰囲気中で20日間保存したものについて行った。

【0055】サンプル5～サンプル28の電池についての放電試験結果を表3および図6～8に示す。

【0056】

【表3】

オキシ水酸化ニッケルの種類と電池特性

| サンプル<br>No. | 製造方法 | 結晶構造       | 比表面積<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | 1500mV-1.0V 終止放電容量<br>(mWh) |            |
|-------------|------|------------|-----------------------------------|-----------------------------|------------|
|             |      |            |                                   | 保存前                         | 60°C20日保存後 |
| サンプル5       | 化学酸化 | $\beta$ 型  | 1                                 | 680                         | 450        |
| サンプル6       |      |            | 2                                 | 900                         | 550        |
| サンプル7       |      |            | 3                                 | 1150                        | 625        |
| サンプル8       |      |            | 4                                 | 1180                        | 635        |
| サンプル9       |      |            | 5                                 | 1200                        | 640        |
| サンプル10      |      |            | 10                                | 1230                        | 640        |
| サンプル11      |      |            | 15                                | 1250                        | 650        |
| サンプル12      |      |            | 20                                | 1265                        | 660        |
| サンプル13      |      |            | 25                                | 1275                        | 660        |
| サンプル14      |      |            | 30                                | 1280                        | 665        |
| サンプル15      |      |            | 35                                | 1280                        | 665        |
| サンプル16      |      |            | 40                                | 1275                        | 660        |
| サンプル17      |      |            | 45                                | 1270                        | 655        |
| サンプル18      |      |            | 50                                | 1270                        | 650        |
| サンプル19      |      |            | 55                                | 1265                        | 500        |
| サンプル20      |      |            | 60                                | 1265                        | 300        |
| サンプル21      | 化学酸化 | $\gamma$ 型 | 3                                 | 790                         | 650        |
| サンプル22      |      |            | 15                                | 850                         | 630        |
| サンプル23      |      |            | 35                                | 880                         | 615        |
| サンプル24      |      |            | 50                                | 890                         | 595        |
| サンプル25      | 電解酸化 | $\beta$ 型  | 3                                 | 1155                        | 400        |
| サンプル26      |      |            | 15                                | 1255                        | 380        |
| サンプル27      |      |            | 35                                | 1280                        | 300        |
| サンプル28      |      |            | 50                                | 1275                        | 280        |

【0057】表3および図6～8より、正極に化学酸化法によるベータ型オキシ水酸化ニッケルを用いたサンプル5～20において、BET法による比表面積が3～50  $\text{m}^2/\text{g}$  のベータ型オキシ水酸化ニッケルを用いたサンプル7～サンプル18は、非常に優れた重負荷放電特性と保存特性を示すことが分かった。正極に化学酸化法によるガンマ型オキシ水酸化ニッケルを用いたサンプル21～サンプル24においては、保存特性は優れるものの、十分な重負荷放電特性が得られなかった。また、正極に電解酸化によるベータ型オキシ水酸化ニッケルを用いたサンプル25～サンプル28においては、十分な重負荷放電特性が得られるものの、保存特性が著しく低かった。

【0058】以上の結果から、本実施の形態に係るニッケル亜鉛電池において、正極活物質として使用するオキシ水酸化ニッケルは、高密度水酸化ニッケルを化学酸化して得られたベータ型オキシ水酸化ニッケルとすること

が好ましいことが分かった。

30 【0059】（黒鉛の含有量に関する考察）高密度水酸化ニッケルを化学酸化して得られたベータ型オキシ水酸化ニッケルと、黒鉛と、水酸化カリウム水溶液とを、表4に示す組成でそれぞれ十分混合して正極合剤とし、この正極合剤を中空円筒状に成型することにより正極部を作製した。なお、高密度水酸化ニッケルを化学酸化して得られたベータ型オキシ水酸化ニッケルは、上述の正極活物質に関する考察においてサンプル2で用いたものと同じものを用いた。また、黒鉛と水酸化カリウム水溶液は、同じく正極活物質に関する考察で用いたものと同じものを40 用いた。以下、正極活物質に関する考察と同様の手法によって、単三形のアルカリ電池を作製し、それらの電池をサンプル29～サンプル37とした。

【0060】

【表4】



| サンプル<br>No. | 重 量 組 成                      |           |                    | 正極合剤<br>充填量<br>(g/電池一本) |
|-------------|------------------------------|-----------|--------------------|-------------------------|
|             | ベータ型オキシ水酸化<br>ニッケル (略球状) (%) | 黒鉛<br>(%) | 水酸化カリウム<br>水溶液 (%) |                         |
| 29          | 91                           | 2         | 7                  | 10.0                    |
| 30          | 90                           | 3         | 7                  | 10.0                    |
| 31          | 89                           | 4         | 7                  | 10.0                    |
| 32          | 88                           | 5         | 7                  | 10.0                    |
| 33          | 87                           | 6         | 7                  | 10.0                    |
| 34          | 86                           | 7         | 7                  | 10.0                    |
| 35          | 85                           | 8         | 7                  | 10.0                    |
| 36          | 84                           | 9         | 7                  | 10.0                    |
| 37          | 83                           | 10        | 7                  | 10.0                    |

【0061】そして、作製したサンプル29～サンプル37の電池について、サンプル1～サンプル4と同様、1500mWの定電力で電池電圧が1.0Vになるまで放電が行った。サンプル29～サンプル37の電池につ

【0062】

【表5】

| サンプル<br>No. | 放電容量<br>(mWh) |
|-------------|---------------|
| 29          | 500           |
| 30          | 875           |
| 31          | 1250          |
| 32          | 1300          |
| 33          | 1325          |
| 34          | 1300          |
| 35          | 1275          |
| 36          | 1125          |
| 37          | 1000          |

【0063】表5および図9より、正極合剤中に含まれる黒鉛量は、正極総重量に対し、4重量%以上、8重量%以下含有させると効果的であることが分かった。これは、オキシ水酸化ニッケルとその放電生成物である水酸化ニッケルは、両者ともに電子伝導性が低いため、黒鉛の含有量が4重量%よりも少ないと、正極において電子伝導性を向上させる効果が十分でないためであると考えられる。一方、黒鉛の含有量が8重量%よりも多いと、正極における電子伝導性を向上させる効果は十分であるが、正極活物質としてのオキシ水酸化ニッケルの充填量が減少したために、結果として電池容量が小さくなってしまったと考えられる。

【0064】これらのことから、正極合剤中に含まれる

黒鉛量は、正極総重量に対し、4重量%～8重量%程度とすることが望ましいことが分かった。

【0065】以上のことから、本発明の電池は、次亜塩素酸ナトリウムなどの酸化剤と、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ種とを含む液相中で酸化処理したことによって得られる、ベータ型オキシ水酸化ニッケルを含有する正極と、亜鉛を含有する負極とを有し、アルカリマンガン電池と同様の構造である、インサイドアウト構造のニッケル亜鉛電池であり、アルカリマンガン電池よりも放電容量および放電電位が高く大電流での放電特性に優れた電池を供給できる。また、汎用性の高い電池とすることにより、携帯用ゲーム機、デジタルカメラといった、大電流、高電圧を必要とする小型携帯用電子機器での、より長時間の使用が実現可能である。

【0066】

【発明の効果】本発明は、以下に記載されるような効果を奏する。ベータ型オキシ水酸化ニッケルからなる正極活物質は、粒子の形状が略球状であるので、これを用いるニッケル亜鉛電池において、優れた重負荷放電特性を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本実施の形態に係る電池の一構成例を示す縦断面図である。

【図2】本実施の形態にかかる略球状のベータ型オキシ水酸化ニッケル(A)と、従来の非球状のベータ型オキシ水酸化ニッケル(B)を示す図である。

【図3】本実施の形態にかかるベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒度分布の一例を示す図である。

【図4】サンプル1～サンプル4の電池について、1500mWの電力で1.0Vまで放電した時の、放電曲線を示す図である。

【図5】サンプル1～サンプル4の電池について、デジタルカメラを使った実装試験の試験結果を示す図であ

る。

【図6】 サンプル5～サンプル20の電池について、正極活物質の比表面積と、放電容量との関係を示す図である。

【図7】 サンプル21～サンプル24の電池について、正極活物質の比表面積と、放電容量との関係を示す図である。

【図8】 サンプル25～サンプル28の電池について、正極活物質の比表面積と、放電容量との関係を示す図で\*

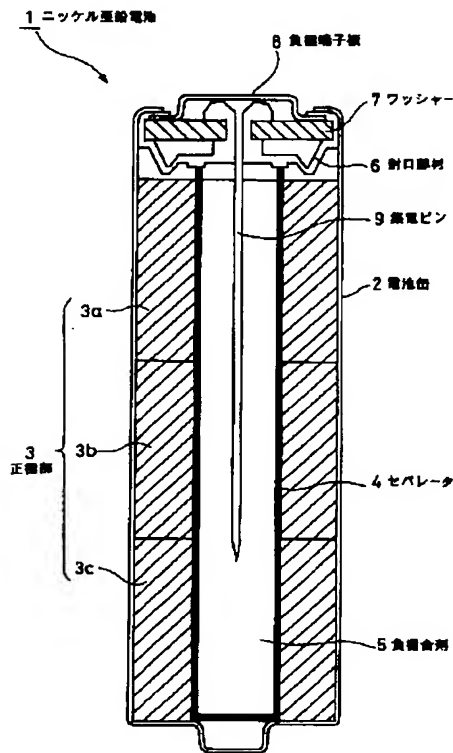
\* ある。

【図9】 正極合剤中の黒鉛含有量と、放電容量との関係を示す図である。

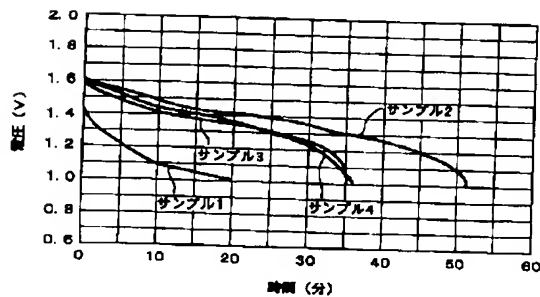
【符号の説明】

1・・・ニッケル亜鉛電池、2・・・電池缶、3・・・正極部、4・・・セパレータ、5・・・負極合剤、6・・・封口部材、7・・・ワッシャー、8・・・負極端子板、9・・・集電ピン

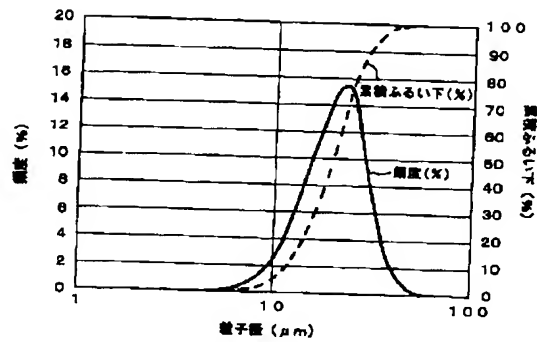
【図1】



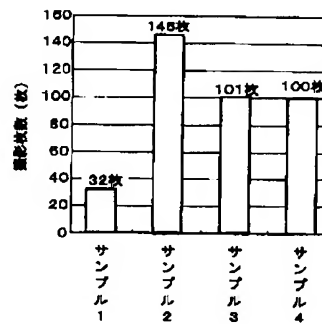
【図4】



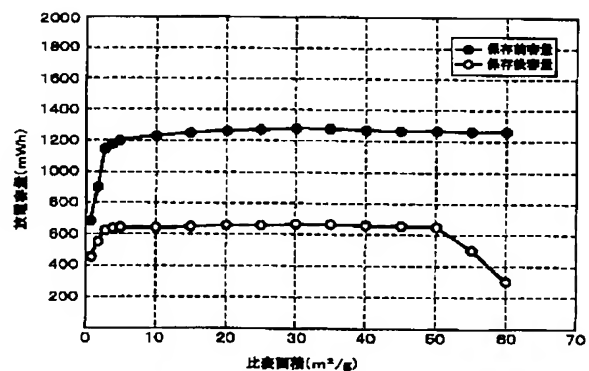
【図3】



【図5】

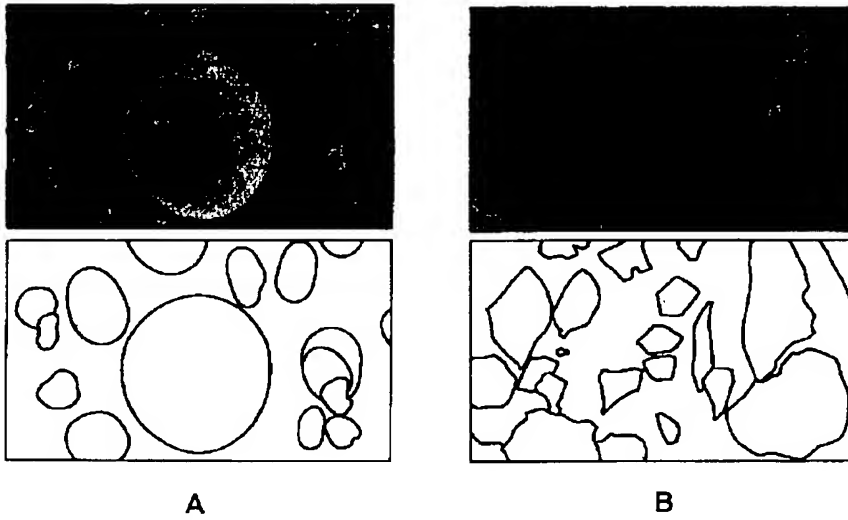


【図6】

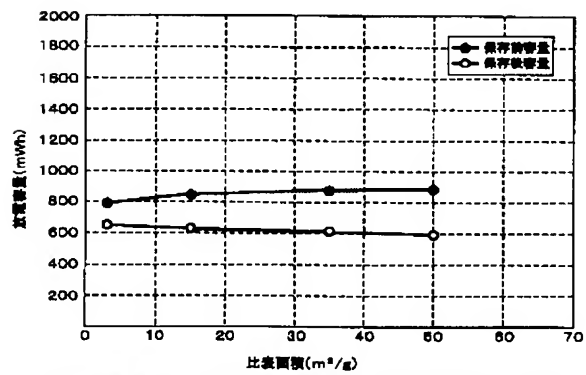


オキシ水酸化ニッケルの電池特性 (サンプル5～20)

【図 2】

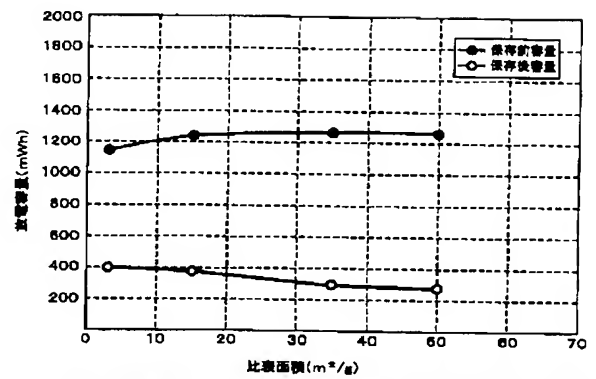


【図 7】



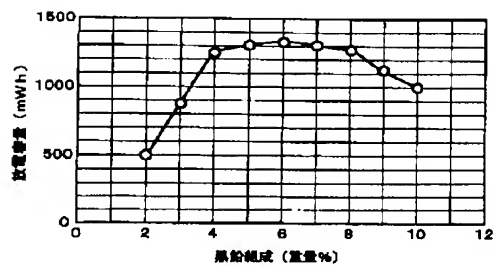
オキシ水酸化ニッケルの電池特性 (サンプル 21 ~ 24)

【図 8】



オキシ水酸化ニッケルの電池特性 (サンプル 25 ~ 28)

【図 9】



フロントページの続き

| (51) Int. Cl. <sup>7</sup>                          | 識別記号 | F I           | テーマコード <sup>7</sup> (参考)   |
|---|------|---------------|--|
| H 0 1 M 10/30                                       |      | H 0 1 M 10/30 | Z  |
| (72) 発明者 本田 一良<br>福島県安達郡本宮町字樋ノ口 2 番地 ソニ<br>ー福島株式会社内 |      | F ターム (参考)    | 5H024 AA01 AA14 CC02 DD14 EE03<br>GG01 IIII01 IIII08 IIII13  |
| (72) 発明者 大矢 邦泰<br>福島県安達郡本宮町字樋ノ口 2 番地 ソニ<br>ー福島株式会社内 |      |               | 5H028 AA01 CC17 EE01 EE05 FF09<br>III01 IIII03 IIII05<br>5H050 AA02 BA04 BA11 CA03 CB13<br>DA10 DA14 EA09 FA07 FA17<br>IIA01 IIA05 IIA07 IIA08 |